






Process of manufacturing epoxide involving halo ketone formation as a by-product, comprises eliminating at least a part of the formed halo ketone

Publication number: FR2885903 (A1)
Publication date: 2006-11-24
Inventor(s): GILBEAU PATRICK
Applicant(s): SOLVAY [BE]
Classification:
- **International:** C07D303/08; C07D301/26; C07D303/00; C07D301/00
- **European:** C07C29/62; C07C49/16
Application number: FR20050005120 20050520
Priority number(s): FR20050005120 20050520

Also published as:

 CN1993308 (A)

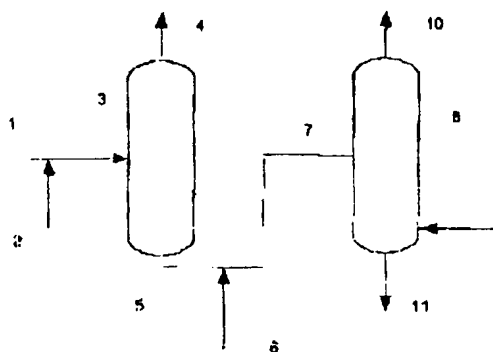
Cited documents:

 US3061615 (A)
 US4634784 (A)
 GB2173496 (A)
 EP0919551 (A1)
 GB467481 (A)

more >>

Abstract of FR 2885903 (A1)

Manufacturing epoxide involving halo ketone formation as a by-product, comprises eliminating at least a part of the formed halo ketone. Independent claims are also included for: (1) a device to manufacture an epoxide comprising a reactor for hypochlorinating an olefin in the reaction medium containing a chlorhydrin, a chlorination reactor of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon in the reaction medium containing the chlorhydrin, and a dehydrochlorination reactor supplied with the reaction medium obtained from other reactors; (2) an azeotropic composition comprising water and chloroacetone; and (3) an epoxide containing halo ketone, present at =0.01 wt. %.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2008 THOMSON REUTERS on STN
 AN 2006-696020 [72] WPIDS
 CR 2006-696021; 2006-696022; 2006-696023; 2006-696024; 2006-696025;
 2006-696026; 2006-708922; 2006-717553; 2006-717554; 2006-726779;
 2006-726780; 2006-747419; 2007-586364
 DNC C2006-212261 [72]
 TI Orocess of manufacturing epoxide involving halo ketone formation as a
 by-product, comprises eliminating at least a part of the formed halo
 ketone
 DC A41; E13
 IN ANDOLENKO I; BALTHASART D; GIELEN F; GILBEAU P; KRAFFT P; SMETS V
 PA (SOLV-C) SOLVAY & CIE; (SOLV-C) SOLVAY SA; (GILB-I) GILBEAU P
 CYC 112
 PT WO 2006100311 A2 20060928 (200672)* FR 45[4]
 FR 2885903 A1 20061124 (200680) FR
 EP 1762556 A1 20070314 (200722) EN
 CN 101006068 A 20070725 (200804) ZH
 EP 1885705 A2 20080213 (200815) FR
 IN 2007CN05240 P4 20080125 (200816) EN
 IN 2007CN05273 P4 20080125 (200816) EN
 US 20080154050 A1 20080626 (200844) EN
 CA 2608937 A1 20060928 (200864) EN
 KR 2008036554 A 20080428 (200868) KO
 ADT WO 2006100311 A2 WO 2006-EP62437 20060519; EP 1762556 A1 EP 2005-104321
 20050520; FR 2885903 A1 FR 2005-5120 20050520; US 20080154050 A1
 Provisional US 2005-734627P 20051108; US 20080154050 A1 Provisional US
 2005-734634P 20051108; US 20080154050 A1 Provisional US 2005-734635P
 20051108; US 20080154050 A1 Provisional US 2005-734636P 20051108; US
 20080154050 A1 Provisional US 2005-734637P 20051108; US 20080154050 A1
 Provisional US 2005-734657P 20051108; US 20080154050 A1 Provisional US
 2005-734658P 20051108; US 20080154050 A1 Provisional US 2005-734659P
 20051108; CA 2608937 A1 CA 2006-2608937 20060519; CN 101006068 A CN
 2006-80000607 20060519; EP 1885705 A2 EP 2006-755262 20060519; CN
 101006068 A PCT Application WO 2006-EP62437 20060519; EP 1885705 A2 PCT
 Application WO 2006-EP62437 20060519; IN 2007CN05240 P4 PCT Application WO
 2006-EP62444 20060519; IN 2007CN05273 P4 PCT Application WO 2006-EP62437
 20060519; US 20080154050 A1 PCT Application WO 2006-EP62437 20060519; CA
 2608937 A1 PCT Application WO 2006-EP62437 20060519; CA 2608937 A1 PCT
 Nat. Entry CA 2006-2608937 20071115; US 20080154050 A1 US 2007-914879
 20071119; IN 2007CN05240 P4 IN 2007-CN5240 20071120; IN 2007CN05273 P4 IN
 2007-CN5273 20071120; KR 2008036554 A PCT Application WO 2006-EP62437
 20060519; KR 2008036554 A KR 2007-729655 20071218
 FDT CN 101006068 A Based on WO 2006100311 A; EP 1885705 A2 Based on
 WO 2006100311 A; CA 2608937 A1 Based on WO 2006100311 A; KR
 2008036554 A Based on WO 2006100311 A
 PRAI US 2005-734659P 20051108
 FR 2005-5120 20050520
 EP 2005-104321 20050520
 US 2005-734658P 20051108
 US 2005-734657P 20051108
 US 2005-734637P 20051108
 US 2005-734636P 20051108
 US 2005-734635P 20051108
 US 2005-734634P 20051108
 US 2005-734627P 20051108
 IC ICM A62D003-00; C07D303-08

IPCI B01J0019-00 [I,A]; B01J0019-00 [I,C]; C07C0029-00 [I,C]; C07C0029-00 [I,C]; C07C0029-62 [I,A]; C07C0029-62 [I,A]; C07C0029-82 [I,A]; C07C0031-00 [I,C]; C07C0031-00 [I,C]; C07C0031-34 [I,A]; C07C0031-36 [I,A]; C07D0301-00 [I,C]; C07D0301-00 [I,C]; C07D0301-00 [I,C]; C07D0301-02 [I,A]; C07D0301-26 [I,A]; C07D0301-26 [I,A]; C07D0303-00 [I,C]; C07D0303-00 [I,C]; C07D0303-00 [I,C]; C07D0303-08 [I,A]; C07D0303-08 [I,A]

EPC C07C0029-62; C07C0029-82; C07C0049-16; C07D0301-26; C07D0303-08

ICO M07D0301:26; M07D0303:08

NCL NCLM 549/520.000

NCLS 422/187.000; 549/518.000

AB WO 2006100311 A2 UPAB: 20061109

NOVELTY - Manufacturing epoxide involving halo ketone formation as a by-product, comprises eliminating at least a part of the formed halo ketone.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) a device to manufacture an epoxide comprising a reactor for hypochlorinating an olefin in the reaction medium containing a chlorhydrin, a chlorination reactor of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon in the reaction medium containing the chlorhydrin, and a dehydrochlorination reactor supplied with the reaction medium obtained from other reactors;

(2) an azeotropic composition comprising water and chloroacetone; and

(3) an epoxide containing halo ketone, present at less than or equal to 0.01 weight%.

USE - The invention deals with the manufacturing of epoxide (claimed).

ADVANTAGE - The chlorhydrin is obtained as a renewable product at the beginning of the process. The chlorination agent of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon does not contain a hydrogen gas chloride.

MC CPI: A01-E07; E07-A03A; E07-A03B; E10-F02C; E11-A01; E11-E03; E11-F08; E11-G04; E11-Q01; E31-A05

L2 ANSWER 1 OF 13 CAPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN
AN 2006:1062665 CAPLUS
DN 145:397080
TI Catalytic chlorination method for making a chlorohydrin from a polyhydric alcohol or polyhydric alcohol esters
IN Gilbeau, Patrick
PA Solvay (Societe Anonyme), Belg.
SO PCT Int. Appl., 38pp.
CODEN: PIXXD2
DT Patent
LA French
FAN.CNT 14

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
P1 WO 2006106154	A1	20061012	WO 2006-EP62463	20060519
W: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW				
RW: AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG, BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW, AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM				
FR 2885903	A1	20061124	FR 2005-5120	20050520 <--
EP 1762556	A1	20070314	EP 2005-104321	20050520
R: AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR, AL, BA, HR, LV, MK, YU				
CA 2608725	A1	20061012	CA 2006-2608725	20060519
CN 101107208	A	20080116	CN 2006-80000550	20060519
EP 1885678	A1	20080213	EP 2006-763198	20060519
R: AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR				
IN 2007CN05259	A	20080125	IN 2007-CN5259	20071120
MX 200714525	A	20080205	MX 2007-14525	20071120
US 20080194851	A1	20080814	US 2007-915053	20071120
KR 2008019007	A	20080229	KR 2007-729659	20071218
PRAI EP 2005-104321	A	20050520		
FR 2005-5120	A	20050520		
US 2005-734627P	P	20051108		
US 2005-734634P	P	20051108		
US 2005-734635P	P	20051108		
US 2005-734636P	P	20051108		
US 2005-734637P	P	20051108		
US 2005-734657P	P	20051108		
US 2005-734658P	P	20051108		
US 2005-734659P	P	20051108		
WO 2006-EP62463	W	20060519		
AB	A continuous method is described for producing chlorohydrin which consists in reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ester or a mixture thereof, with a chlorinating agent an organic acid in a liquid reaction medium whereof the composition in sta			

state comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon esters and whereof the sum of the contents expressed in mole of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is higher than 1.1 mol% and not more than 30 mol% , the percentage being relative to the organic part of the liquid reaction medium. A process flow diagram is presented.

RE.CNT 4 THERE ARE 4 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS RECORD
ALL CITATIONS AVAILABLE IN THE RE FORMAT

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

① N° de publication : **2 885 903**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

② N° d'enregistrement national : **05 05120**

⑤ Int Cl⁸ : C 07 D 303/08 (2006.01), C 07 D 301/26

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.05.05.

③③ Priorité :

④④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.11.06 Bulletin 06/47.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOLVAY — BE.

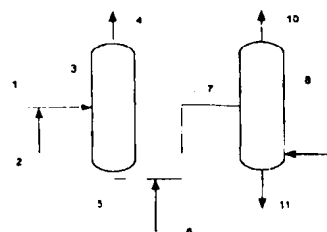
⑦② Inventeur(s) : GILBEAU PATRICK.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION D'ÉPICHLOHYDRINE.

⑤⑦ Procédé de fabrication d'épichlorhydrine par déshy-
drochloration de dichloropropanol comprenant au moins un
traitement destiné à réduire la teneur en cétones halogénés,
en particulier la chloroacétone, de l'épichlorhydrine.



FR 2 885 903 - A1



Procédé de fabrication d'épichlorhydrine

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'épichlorhydrine.

L'épichlorhydrine est une matière première importante pour la production de glycérol, de résines époxy, d'élastomères synthétiques, d'éthers de glycidyle, de résines polyamides, etc. (voir Ullmann's Encyclopedia of Industrial
5 Chemistry, Fifth Edition, Vol. A9, p.539).

Dans la production industrielle de l'épichlorhydrine, la technologie la plus utilisée comprend les étapes suivantes : chloration substitutive radicalaire à haute température du propylène en chlorure d'allyle, hypochloration du chlorure
10 d'allyle ainsi synthétisé en dichloropropanol et déshydrochloration du dichloropropanol en épichlorhydrine par une solution aqueuse alcaline. Une autre technologie utilisée à plus petite échelle comprend les étapes suivantes : acétoxylation catalytique du propylène en acétate d'allyle, hydrolyse de l'acétate d'allyle en alcool allylique, chloration catalytique de l'alcool allylique en
15 dichloropropanol et déshydrochloration alcaline du dichloropropanol en épichlorhydrine. D'autres technologies qui n'ont pas encore reçu d'application industrielle peuvent être envisagées parmi lesquelles l'oxydation catalytique directe du chlorure d'allyle en épichlorhydrine au moyen de peroxyde d'hydrogène ou l'hydrochloration du glycérol en dichloropropanol suivie d'une
20 déshydrochloration alcaline du dichloropropanol ainsi formé en épichlorhydrine.

Conformément à l'invention, on a découvert qu'un problème, notamment lorsque l'on met en œuvre du dichloropropanol obtenu par hydrochloration de glycérol dans une réaction de déshydrochloration, est la présence de cétones halogénées et en particulier de chloroacétone, dans l'épichlorhydrine obtenue.
25 Conformément à l'invention, on a découvert que les cétones halogénées sont responsables d'une coloration indésirable de l'épichlorhydrine même à faible concentration.

On a aussi découvert que, de façon surprenante, on pouvait éliminer ces cétones lors de la fabrication de l'épichlorhydrine.

30 L'invention concerne donc un procédé de fabrication d'épichlorhydrine comprenant au moins un traitement destiné à réduire la teneur en cétones halogénées dans l'épichlorhydrine.

L'invention concerne plus spécifiquement un procédé de fabrication d'épichlorhydrine comprenant au moins un traitement destiné à réduire la teneur en cétones halogénées dans l'épichlorhydrine, dans lequel on effectue une synthèse d'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol.

5 Le dichloropropanol dans le procédé selon l'invention peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou au départ de matières premières renouvelables.

Par matières premières fossiles, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles pétrochimiques, par exemple le pétrole ou le gaz naturel, et le charbon. Parmi ces matières, les composés organiques comportant 3 atomes de carbone sont préférés, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique et le glycérol « synthétique » étant particulièrement préférés. Par glycérol « synthétique », on entend désigner un glycérol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques.

15 Par matières premières renouvelables, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles renouvelables. Parmi ces matières, le glycérol « naturel » est préféré. Par « glycérol naturel », on entend désigner en particulier du glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel ou encore du glycérol obtenu au cours de transformations de graisses ou huiles d'origine végétale ou animale en général telles que des réactions de saponification, de transestérification ou d'hydrolyse. Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel.

25 Le dichloropropanol peut être obtenu au départ de ces matières premières par n'importe quel procédé. Les procédés d'hypochloration du chlorure d'allyle, de chloration de l'alcool allylique et d'hydrochloration du glycérol « synthétique » et/ou « naturel » sont préférés.

La mise en œuvre de dichloropropanol obtenu au départ de glycérol par réaction avec un agent de chloration, en particulier le chlorure d'hydrogène, par exemple selon le procédé décrit dans la demande PCT EP 2004/053008, est tout particulièrement préférée.

35 Dans le procédé selon l'invention, le dichloropropanol est généralement mis en œuvre sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1,3-dichloropropane-2-ol et de 2,3-dichloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange

contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du dichloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 2,3.

Lorsque le dichloropropanol est obtenu dans un procédé au départ de chlorure d'allyle, le mélange d'isomères présente un rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol qui est souvent de 0,3 à 0,5, typiquement d'environ 0,4. Lorsque le dichloropropanol est obtenu dans un procédé au départ de glycérol synthétique et/ou naturel, le rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol est habituellement supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0 et tout particulièrement supérieur ou égal à 9,0. Lorsque le dichloropropanol est obtenu au départ d'alcool allylique, le rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol est souvent de l'ordre de 0,1.

Par cétones halogénées, on entend désigner les cétones comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, et dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par un atome d'halogène. Il s'agit souvent de cétones chlorées et plus particulièrement de la chloroacétone.

Ces cétones halogénées peuvent être produites dans certaines conditions lors de la déshydro-chloration du dichloropropanol et ou préalablement à celle-ci, dans les procédés de fabrication du dichloropropanol. Dans le premier cas, et sans vouloir être lié par une quelconque théorie, on pense que la chloroacétone est essentiellement générée au départ de l'isomère 1,3-dichloropropane-2-ol. Dans le second cas, on a découvert de façon surprenante que la chloroacétone est peut être présente en grande quantité dans le dichloropropanol obtenu par un procédé d'hydrochloration du glycérol. Dans ce cas, la teneur du dichloropropanol obtenu en chloroacétone est habituellement supérieure ou égale à 0,005 % en poids par rapport au mélange de 1,3 et 2,3-dichloropropanol et souvent supérieure ou égale à 0,01 % en poids. Cette teneur est habituellement inférieure ou égale à 0,4 % en poids par rapport au mélange de 1,3 et 2,3-dichloropropanol et de préférence inférieure ou égale à 0,3 % en poids.

Selon une première variante du procédé selon l'invention, on élimine la chloroacétone par un traitement basique. Ce traitement basique peut être avantageusement combiné à la déshydrochloration des dichloropropanols.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, on pense que les réactivités du dichloropropanol, de la chloroacétone et de l'épichlorohydrine sont telles qu'il est possible d'éliminer la chloroacétone sans affecter le rendement en épichlorohydrine en choisissant judicieusement les conditions de déshydrochloration du dichloropropanol.

Par déshydrochloration, on entend désigner la réaction élimination d'acide chlorhydrique, quel que soit le mécanisme de cette élimination et la forme ultime sous laquelle se retrouve l'acide chlorhydrique éliminé.

La déshydrochloration peut être effectuée par tout moyen connu, par exemple par chauffage en absence de réactif autre que le dichloropropanol, en présence d'un composé basique, en présence ou non d'un catalyseur. On préfère réaliser la déshydrochloration en présence d'un composé basique.

Par composé basique, on entend désigner des organiques basiques ou des inorganiques basiques. Les composés inorganiques basiques sont préférés. Ces composés inorganiques basiques peuvent être des oxydes, des hydroxydes et des sels de métaux, comme des carbonates, des hydrogénocarbonates, des phosphates ou leurs mélanges, par exemple. Parmi les métaux, les métaux alcalins et alcalino-terreux sont préférés. Le sodium, le potassium et le calcium et leurs mélanges sont particulièrement préférés. Les composés inorganiques basiques peuvent se présenter sous la forme de solides, de liquides, de solutions ou de suspensions aqueuses ou organiques. Les solutions ou les suspensions aqueuses sont préférées. Les solutions et suspensions de NaOH, de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la saumure alcaline épurée et leurs mélanges sont particulièrement préférés. Par saumure alcaline épurée, on entend désigner de la soude caustique qui contient du NaCl telle que celle produite dans un procédé d'électrolyse à diaphragme. La teneur en composé basique dans la solution ou la suspension est généralement supérieure ou égale à 1 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 4 % en poids et de façon tout particulièrement préférée supérieure ou égale à 20 % en poids. Cette teneur est habituellement inférieure ou égale à 60 % en poids. Une teneur d'environ 50 % en poids convient particulièrement bien.

L'agent basique peut être utilisé en quantités sur-stoechiométriques, sous-stoechiométriques ou stoechiométriques par rapport au dichloropropanol. Lorsque l'agent basique est utilisé en quantités sous-stoechiométriques, on utilise

- 5 -

généralement au plus 2 moles de dichloropropanol par mole de base. On utilise souvent au plus 1,5 mole de dichloropropanol par mole de base et de préférence au plus 1,05 mole de dichloropropanol par mole de base. Lorsque l'agent basique est utilisé en quantités sur-stoechiométriques, on utilise au plus 2 mole de base par mole de dichloropropanol. Dans ce cas, on utilise généralement au moins de 1,05 mole de base par mole de dichloropropanol.

Lorsque la déshydrochloration est réalisée en présence d'un agent basique, le milieu de réaction peut aussi contenir un solvant tels que ceux décrits dans le brevet Solvay US 3,061,615.

Le milieu liquide de réaction peut être monophasique ou biphasique.

Le traitement basique de déshydrochloration peut être mené en mode continu ou discontinu.

La durée du traitement basique ou le cas échéant, le temps de séjour des réactifs lors du traitement basique est généralement supérieur ou égal à 0,1 s, de préférence supérieur ou égal à 0,3 s et de façon particulièrement préférée supérieur ou égal à 0,4 s. Cette durée ou ce temps de séjour est habituellement inférieur ou égal à 2 h, plus spécialement inférieur ou égal à 1 h. Le temps de séjour des réactifs est défini comme le rapport entre le volume du réacteur occupé par la ou les phases liquides et le débit cumulé des réactifs.

Le traitement basique de déshydrochloration selon l'invention est généralement effectué à une température d'au moins 0 °C. Souvent cette température est d'au moins 20 °C. De préférence, elle est d'au moins 30 °C. Dans le procédé de fabrication d'épichlorhydrine selon l'invention, la réaction est généralement effectuée à une température d'au plus 140 °C. De préférence elle est d'au plus 120 °C. Dans une première variante particulière, la température est de 25 à 50 °C. Dans une deuxième variante particulière, la température est de 50 à 90 °C.

Dans le procédé de fabrication d'épichlorhydrine selon l'invention, la déshydrochloration est généralement effectuée à une pression d'au moins 0,08 bar absolu. Souvent cette pression est d'au moins 0,1 bar absolu. De préférence elle est d'au moins 0,2 bar absolu. Dans le procédé de fabrication d'épichlorhydrine selon l'invention, la déshydrochloration est généralement effectuée à une pression d'au plus 25 bar absolu. De préférence elle est d'au plus 6 bar absolu. Dans une première variante particulière, la pression est de 0,4 à 0,8 bar absolu. Dans une deuxième variante particulière, la pression est de 1 à 3 bar.

L'épichlorhydrine qui est formée dans le procédé de déshydrochloration du dichloropropanol, peut être éliminée au fur et à mesure de sa formation, par distillation ou stripping. Le stripping peut être effectué au moyen de n'importe quel gaz inerte vis-à-vis de l'épichlorhydrine. On préfère effectuer ce stripping à la vapeur d'eau.

Après traitement basique, la teneur en chloroacétone de l'épichlorhydrine est habituellement inférieure ou égale à 0,01 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,005 % en poids et de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,003 % en poids. Souvent, l'épichlorhydrine contient au moins 0,0001 % en poids de chloroacétone.

Selon une seconde variante du procédé selon l'invention dans laquelle on obtient l'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol, on soumet le dichloropropanol à au moins un traitement destiné à réduire sa teneur en cétones halogénées, préalablement à la déshydrochloration. Ce traitement est plus spécifiquement destiné à réduire la teneur du dichloropropanol en chloroacétone. Ce traitement est de préférence une distillation azéotropique en présence d'eau. On a en effet découvert que l'eau et la chloroacétone forme un mélange azéotropique binaire à point bas, dont la composition peut être caractérisée par sa température d'ébullition qui est de 92 °C à 1013 mbar. Cette composition est constituée, à cette température et pression de 28 % en poids d'eau et de 72 % en poids de chloroacétone. Deux phases liquides se séparent après condensation à 25°C ; la phase organique plus dense contient 95 % de chloroacétone et 5 % d'eau tandis que la phase aqueuse contient 5 % de chloroacétone et 95 % d'eau. On a découvert que l'exploitation des propriétés des équilibres liquide-vapeur de la composition binaire eau-chloroacétone permettait de sortir la chloroacétone du dichloropropanol. L'eau nécessaire à la distillation azéotropique peut provenir par exemple d'un procédé de synthèse du dichloropropanol, en particulier par hydrochloration du glycérol ou être amenée ultérieurement dans le procédé. Après distillation azéotropique, la teneur en chloroacétone du dichloropropanol est habituellement inférieure ou égale à 0,1 % en poids par rapport au mélange de 1,3 et 2,3-dichloropropanol, de préférence inférieure ou égale à 0,04 % en poids et de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,005 % en poids. Souvent, le dichloropropanol contient au moins 0,0001 % en poids de chloroacétone ou par rapport au mélange de 1,3 et 2,3-dichloropropanol.

La figure 1 montre un schéma particulier d'une installation qui peut être utilisée pour conduire le procédé de fabrication d'épichlorhydrine selon l'invention. Cette installation comporte une colonne de distillation et un réacteur. La colonne de distillation (3) est alimentée en dichloropropanol via la ligne (1) et en eau via la ligne (2). Un flux est continuellement soutiré de la colonne via la ligne (4). Le résidu de la colonne est soutiré via la ligne (5). Un composé basique est ajouté au résidu de la colonne (3) via la ligne (6) et le mélange obtenu alimente la tête réacteur (8) via la ligne (7). De la vapeur est introduite dans le pied du réacteur (8) via la ligne (9). Un flux est continuellement soutiré du réacteur (8) via la ligne (10). Un autre flux est continuellement soutiré du réacteur via la ligne (11).

Dans un aspect particulier du procédé selon l'invention, on met en œuvre du dichloropropanol contenant au moins une partie de dichloropropanol issu d'une fabrication au départ de glycérol par réaction avec un agent de chloration. Dans cet aspect, la partie de dichloropropanol issu d'une fabrication au départ de glycérol par réaction avec un agent de chloration, constitue généralement au moins 1 % en poids par rapport au poids total de dichloropropanol, de préférence au moins 5 % en poids, et plus particulièrement au moins 35 % en poids. Dans cet aspect particulier, cette fraction est généralement d'au plus 99 % en poids et de préférence d'au plus 60 % en poids. L'appoint de dichloropropanol pouvant être issu de l'un quelconque des autres procédés envisagés ci-dessus est généralement d'au moins de 1 % en poids, de préférence d'au moins 5 % en poids, et plus particulièrement d'au moins 35 % en poids. Cette fraction est d'au plus 99 % en poids et de préférence d'au plus 60 % en poids.

L'invention concerne dès lors aussi un procédé de fabrication d'épichlorhydrine comprenant :

- (a) une étape de fabrication de dichloropropanol par hypochloration de chlorure d'allyle
- (b) une étape de fabrication de dichloropropanol par hydrochloration de glycérol
- (c) une étape de déshydrochloration dans laquelle on met en œuvre du dichloropropanol obtenu selon les étapes (a) et (b).

Selon un premier mode de réalisation du procédé de fabrication d'épichlorhydrine, on met en œuvre un mélange de dichloropropanol obtenu selon les étapes (a) et (b).

Selon un deuxième mode de réalisation du procédé de fabrication d'épichlorhydrine, on met en œuvre à l'étape (c) alternativement du dichloropropanol obtenu selon l'étape (a) ou selon l'étape (b).

L'invention concerne également une installation de fabrication d'épichlorhydrine comprenant :

- (a) un réacteur d'hypochloration du chlorure d'allyle
- (b) un réacteur d'hydrochloration de glycérol et
- (c) un réacteur de déshydrochloration alimenté par le réacteur (a) et le réacteur (b).

Les conditions de l'étape (b) sont par exemple celles décrites ou préférées dans la demande PCT EP 2004/053008. Les conditions de l'étape (c) sont, par exemple, comme décrites plus haut.

Il a été prouvé qu'il est possible d'augmenter de manière économique la capacité d'installations de fabrication d'épichlorhydrine au départ de matières premières fossiles sans augmentation de consommation de ces matières premières.

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1

On additionne 84 g de soude aqueuse concentrée à 50 % en poids (1,05 mol) à une solution de 129 g de 1,3-dichloropropan-2-ol dans 950 ml d'eau. Le dichloropropanol contient 3 g/kg de chloroacétone. Après 1 minute de réaction à température ambiante, la conversion du 1,3-dichloro-propan-2-ol est complète, la sélectivité en épichlorhydrine est de 99,9 % et la teneur relative en chloroacétone par rapport à l'épichlorhydrine produite est réduite à 11 mg/kg. La sélectivité en produits d'hydrolyse d'épichlorhydrine est de 0,1 %.

Exemple 2

Un mélange de 434,6 g de 1,3-dichloropropan-2-ol contenant 3,7 g/kg de chloroacétone a été distillé après addition de 66,5 g d'eau.

La distillation a été réalisée à pression atmosphérique au moyen d'une colonne adiabatique à plateaux surmontée d'un dispositif permettant de refluer en haut de colonne une partie de la phase vapeur. Le taux de reflux en haut de colonne a été fixé à 57 %.

Le tableau de résultat ci-dessous décrit la composition des différentes fractions collectées :

- 9 -

Fraction	Température Tête de colonne °C	Masse g	Chloro- acétone g/kg	1,3 dichloro- propan- 2-ol g/kg	Eau g/kg
Mélange de départ		488,7	3,2	864,2	132,6
Fraction distillée 1	94	1,77	56	181	762
Fraction distillée 2	99	3,54	32	231	737
Fraction distillée 3	99	3,33	25	241	734
Fraction distillée 4	98	7,87	23	283	695
Fraction distillée 5	95	11,62	26	261	713
Fraction distillée 6	97	12,3	25	227	749
Résidu dans bouilleur		433,80	1	927	72

On a récolté 40,43 g de distillat en 6 fractions et chaque fraction de distillat était biphasique. Les concentrations données dans le tableau se rapportent à la somme des deux phases. Cette distillation a permis d'éliminer 60% de la chloroacétone initialement présente avec une perte totale limitée à 1,8 % de 1,3-dichloropropan-2-ol dans les distillats.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de fabrication d'épichlorhydrine comprenant au moins un traitement destiné à réduire la teneur en cétones halogénées dans l'épichlorhydrine obtenue.
- 5 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on effectue la fabrication de l'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel une fraction du dichloropropanol est fabriquée par hydrochloration de glycérol.
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel la
10 déshydrochloration est effectuée de manière à réduire la teneur en cétone halogénée.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la cétone halogénée est la chloroacétone.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel
15 la déshydrochloration est effectuée en traitant le dichloropropanol par un agent basique, et où le composé basique est sélectionné parmi les solutions ou les suspensions aqueuses de NaOH, de Ca(OH)₂, la saumure alcaline épurée et leurs mélanges.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel on met en œuvre du
20 dichloropropanol contenant de la chloroacétone et on soumet le dichloropropanol à une distillation, à une évaporation ou à un stripping en présence d'eau et on élimine une fraction constituée essentiellement d'eau et de chloroacétone, et on récupère du dichloropropanol présentant une teneur réduite en chloroacétone.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la teneur en
25 chloroacétone du dichloropropanol après distillation est inférieure ou égale à 0,1 % en poids et supérieure ou égale à 0,0001 % en poids
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, dans lequel la déshydrochloration est effectuée en mode discontinu ou en mode continu, pendant une durée ou un temps de séjour des réactifs supérieur ou égal à 0,1 s et

- 11 -

inférieur ou égal à 2 h et à une température d'au moins 0 °C et d'au plus 140 °C, à une pression d'au moins 0,8 bar absolu et d'au plus 25 bar absolu.

10. Épichlorhydrine dont la teneur en chloroacétone est inférieure ou égale à 0,01 % en poids.

5 11. Procédé de fabrication d'épichlorhydrine comprenant :

(a) une étape de fabrication de dichloropropanol par hypochloration de chlorure d'allyle

(b) une étape de fabrication de dichloropropanol par hydrochloration de glycérol

10 (c) une étape de déshydrochloration dans laquelle on met en œuvre du dichloropropanol obtenu selon les étapes (a) et (b).

12. Procédé de fabrication d'épichlorhydrine selon la revendication 11 dans lequel on met en œuvre à l'étape (c) un mélange de dichloropropanol obtenu selon les étapes (a) et (b).

15 13. Procédé de fabrication d'épichlorhydrine selon la revendication 11 dans lequel l'on met en œuvre à l'étape (c) alternativement du dichloropropanol obtenu selon l'étape (a) ou selon l'étape (b).

14. Installation de fabrication d'épichlorhydrine comprenant :

(a) un réacteur d'hypochloration du chlorure d'allyle

(b) un réacteur d'hydrochloration de glycérol et

20 (c) un réacteur de déshydrochloration alimenté par le réacteur (a) et le réacteur (b).

15. Composition azéotropique comprenant de l'eau et de la chloroacétone.

1/1

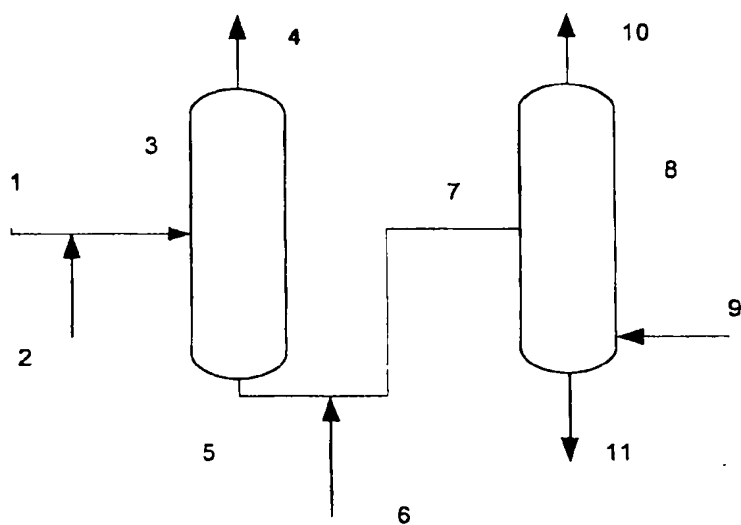


Fig. 1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 667727
FR 0505120

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	US 3 061 615 A (SOLVAY) 30 octobre 1962 (1962-10-30) exemple	1,2,4,6,10	C07D303/08 C07D301/26
X	FAUCONNIER M A: "PREPARATION DE L'EPICHLORHYDRINE" CONFERENCE PROCEEDINGS ARTICLE, vol. 50, no. 50, 1888, pages 212-214, XP009046846 * le document en entier *	1-4,6,10	
X	US 4 634 784 A (NAGATO, NOBUYUKI ET AL) 6 janvier 1987 (1987-01-06)	1,2,4,6,10	
Y	col.8, 1.30-col.10, 1.9; col. 12, 1.24-col.13, 1.13.	1-10	
X	GB 2 173 496 A (INSTYTUT CIEZKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ * BLACHOWNIA; ZAKLADY CHEMICZNE) 15 octobre 1986 (1986-10-15) * revendication 1; exemple II *	1,2,4,6,10	
X	EP 0 919 551 A (SOLVAY) 2 juin 1999 (1999-06-02) * revendication 1 *	10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07D
X	GB 467 481 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 14 juin 1937 (1937-06-14) p.6, second column, 1.71-82; claim 1	15	
X	EP 0 561 441 A (SOLVAY) 22 septembre 1993 (1993-09-22)	1,2,4,6	
Y	* revendication 1 *	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 janvier 2006		Schuemacher, A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0505120 FA 667727**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relative aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11-01-2006
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3061615	A		AUCUN	
US 4634784	A	06-01-1987	DE 3520019 A1	09-01-1986
			FR 2565229 A1	06-12-1985
			JP 1882378 C	10-11-1994
			JP 4056833 B	09-09-1992
			JP 60258171 A	20-12-1985
			KR 9004927 B1	12-07-1990
			NL 8501547 A	02-01-1986
GB 2173496	A	15-10-1986	AUCUN	
EP 0919551	A	02-06-1999	BE 1011576 A3	09-11-1999
			BR 9805043 A	01-02-2000
			CN 1224010 A	28-07-1999
			CZ 9803888 A3	16-06-1999
			DE 69811612 D1	03-04-2003
			DE 69811612 T2	27-11-2003
			IL 127057 A	21-04-2002
			JP 11228555 A	24-08-1999
			PL 329895 A1	07-06-1999
			TW 495507 B	21-07-2002
			US 6288248 B1	11-09-2001
GB 467481	A	14-06-1937	AUCUN	
EP 0561441	A	22-09-1993	BE 1005719 A3	28-12-1993
			DE 69305766 D1	12-12-1996
			DE 69305766 T2	22-05-1997
			JP 6009589 A	18-01-1994
			US 5344945 A	06-09-1994

EPO FORM P0485

**RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 667727
FR 0505120

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications ayant fait l'objet de recherches complètes:
5-15

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:
1-4

Raison pour la limitation de la recherche:

Les revendications 1-4 présentes ont trait à un procédé défini en faisant référence à une caractéristique ou propriété souhaitable, à savoir: "un traitement destiné à réduire la teneur en cétones halogénées dans l'épichlorhydrine obtenue".

Les revendications couvrent tous les traitements présentant cette propriété, alors que la demande ne fournit un fondement au sens de l'Article L.612-6 CPI et/ou un exposé au sens de l'Article L.612-5 CPI que pour un seul traitement à savoir l'élimination du mélange azéotropique comprenant de l'eau et de la chloroacétone par distillation, évaporation ou stripping en présence d'eau. Dans le cas présent, les revendications 1 et 4 manquent de fondement et la demande manque d'exposé à un point tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. Indépendamment des raisons évoquées ci-dessus, les revendications manquent aussi de clarté. En effet, on a cherché à définir le procédé au moyen du résultat à atteindre. Ce manque de clarté est, dans le cas présent, de nouveau tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. En conséquence, la recherche n'a été effectuée que pour les parties des revendications dont l'objet apparaît être clair, fondé et suffisamment exposé.